

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shinsuke MATSUNO, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HERewith

FOR: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-113190	April 17, 2003
Japan	2003-336246	September 26, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and

☐ (B) Application Serial No.(s)

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 1 7 日
Date of Application:

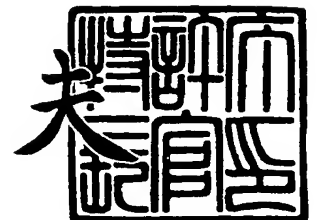
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 1 3 1 9 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 1 3 1 9 0]

出 願 人 株式会社東芝
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫





【書類名】 特許願

【整理番号】 A000301322

【提出日】 平成15年 4月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 10/34

【発明の名称】 非水電解質二次電池

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研
 究開発センター内

 【氏名】 松野 真輔

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研
 究開発センター内

 【氏名】 河野 龍興

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横
 浜事業所内

 【氏名】 沢 孝雄

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研
 究開発センター内

 【氏名】 高見 則雄

【特許出願人】

 【識別番号】 000003078

 【氏名又は名称】 株式会社 東芝

**【代理人】****【識別番号】** 100058479**【弁理士】****【氏名又は名称】** 鈴江 武彦**【電話番号】** 03-3502-3181**【選任した代理人】****【識別番号】** 100091351**【弁理士】****【氏名又は名称】** 河野 哲**【選任した代理人】****【識別番号】** 100088683**【弁理士】****【氏名又は名称】** 中村 誠**【選任した代理人】****【識別番号】** 100108855**【弁理士】****【氏名又は名称】** 蔵田 昌俊**【選任した代理人】****【識別番号】** 100084618**【弁理士】****【氏名又は名称】** 村松 貞男**【選任した代理人】****【識別番号】** 100092196**【弁理士】****【氏名又は名称】** 橋本 良郎**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 011567**【納付金額】** 21,000円



【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池

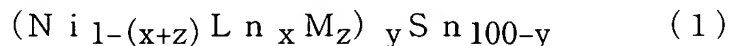
【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、TiNiSi型の結晶構造を有する合金を含む負極と、非水電解質とを具備することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 TiNiSi型結晶のb軸の格子定数は、4～5.5 Åの範囲内であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記合金の構成元素にSnが含まれていることを特徴とする請求項1～2いずれか1項記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 前記合金は、下記(1)式で表わされる組成を有することを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載の非水電解質二次電池。



但し、Lnは結晶における原子半径が $1.6 \times 10^{-10}m$ 以上、 $2.2 \times 10^{-10}m$ 以下の元素から選ばれる少なくとも1種類の元素であり、Mは、Ti、V、Co、Fe及びNbよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素であり、x、y及びzは、それぞれ、 $0.4 \leq x+z \leq 0.7$ 、 $40 \leq y \leq 80$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ である。

【請求項5】 正極と、ZrBeSi型の結晶構造を有する合金を含む負極と、非水電解質とを具備することを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、負極活物質として金属リチウムを用いた非水電解質電池が高エネルギー密度電池として注目されており、正極活物質に二酸化マンガン(MnO₂)、フッ化炭素[(CF₂)_n]、塩化チオニル(SOCl₂)などを用いた一次電池は、既に電卓、時計の電源やメモリのバックアップ電池として多用されている。

さらに、近年 VTR、通信機器などの各種電子機器の小型、軽量化に伴い、それらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まり、リチウムを負極活物質とするリチウム二次電池の研究が活発に行われている。

【0003】

リチウム二次電池としては、金属リチウムを含む負極と、炭酸プロピレン (PC)、1,2-ジメトキシエタン (DME)、 γ -ブチロラクトン (γ -BL)、テトラヒドロフラン (THF) などの非水溶媒中に LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 などのリチウム塩を溶解した非水電解液あるいはリチウム伝導性固体電解質と、リチウムとの間でトポケミカル反応をする化合物 (例えば、 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 など) を正極活物質として含む正極とを備えるものが研究されている。

【0004】

しかしながら、上述したリチウム二次電池は現在まだ実用化されていない。この主な原因は、負極に用いられる金属リチウムが充放電を繰り返すうちに微粉化し、反応活性なリチウムデンドライドとなって電池の安全性が損なわれるばかりか、電池の破損、短絡、熱暴走を引き起こす恐れがあるからである。そのうえ、リチウム金属の劣化により充放電効率が低下し、また、サイクル寿命が短くなるという問題点を有する。

【0005】

このようなことから、金属リチウムの代わりに、リチウムを吸蔵・放出する炭素質物、例えばコークス、樹脂焼成体、炭素繊維、熱分解気相炭素などを用いることが提案されている。近年、商品化されたリチウムイオン二次電池は、炭素質物を含む負極と LiCoO_2 を含む正極と非水電解質とを備えるものである。このリチウムイオン二次電池においては、昨今の電子機器のさらなる小型化や長時間連続使用の要求により、単位体積当りの充放電容量をさらに向上させることが要望され、開発が進められているが、まだ十分でない。このため、高容量電池の実現には新しい負極材料の開発が必要である。

【0006】

炭素質物よりも高容量が得られる負極材料として、アルミニウム (Al)、シ

リコン (S i)、ゲルマニウム (G e)、スズ (S n)、アンチモン (S b)、などの単体金属を用いることが提案されている。特に、S iを負極材料として用いると、単位重量 (1 g) 当り 4 2 0 0 m A h という高容量が得られる。しかしながら、これら単体金属からなる負極では、L i の吸蔵放出を繰り返すことにより、元素のミクロ的な微粉化が生じるため、高い充放電サイクル特性を得られない。

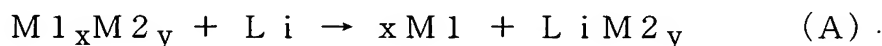
【0007】

これらの問題を解決するために、リチウムと合金を形成しない元素 M 1 (例えば、N i、V、T i、C r など) とリチウムと合金を形成する元素 M 2 とを含む合金を負極材料として用いることにより、充放電サイクル寿命の向上を図ることが行われている。また、サイクル特性の劣化の要因となる微粉化を抑制するために、例えばリチウムと活性な相 (例えば、元素 M 2 相) と不活性な相 (例えば、元素 M 1 相) をナノスケールで分散させることにより体積膨張を抑制させたり、あるいは、合金相全体をアモルファス化させるなどといった手法も行われている。

【0008】

上述したいずれの負極材料においても、負極材料とリチウムの間で合金化反応が生じることにより負極材料にリチウムが吸蔵される。初回の充電反応の一例を下記 (A) 式に示す。

【0009】



初回の充放電反応後、2 回目以降の充放電反応は、下記化 1 の (B) 式に示す反応で進行する。

【0010】

【化 1】



【0011】

2 回目以降の反応過程 (B) が完全に可逆的に反応が進行しないため、合金内

部にLiが留まり、サイクルを繰り返していくうちにリチウム供給源がなくなり、その時点でサイクル不可能となる。なお、アモルファス合金においては、初期の段階では反応が円滑に進行するものの、サイクルを重ねると結晶化が進み、その段階でサイクル劣化が発生する。

【0012】

また、充電時にリチウムとの合金化反応を生じる負極材料は、エチレンカーボネートのような非水溶媒を含む非水電解質との反応性が高く、負極材料中のリチウムと非水電解質との反応により負極表面に Li_2CO_3 などの皮膜が形成されるため、充放電サイクル中における負極のクーロン効率が低下する。さらに、 LiCoO_2 のような既にLiの量が限られている正極活物質を用いると、充放電サイクルが進行した際に供給源のLiが枯渇するため、明らかな容量劣化が観測される。

【0013】

特開2001-250541号公報（特許文献1）には、少なくとも2種の元素から構成される六方最密充填構造で、かつ Ni_2In 型構造を有する合金を含む負極を備えた非水電解質二次電池が記載されている。この負極では、スズ、アルミニウムなどのリチウムと電気化学的に合金化反応する元素 M^1 がリチウムと合金化することにより充電がなされるため（段落[0009]に記載）、充放電サイクルの進行に伴い、合金中にリチウムが蓄積され、充放電に寄与するリチウム量が減少する。そのうえ、この負極は、非水電解質との反応性が高いため、充放電サイクル中のクーロン効率が低い。従って、特許文献1に記載された二次電池では、長い充放電サイクル寿命を得られない。

【0014】

【特許文献1】

特開2001-250541号公報（特許請求の範囲、段落[0009]、段落[0013]～[0015]）

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、充放電サイクル寿命と単位体積当りの放電容量の双方が優れている

非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る第1の非水電解質二次電池は、正極と、TiNiSi型の結晶構造を有する合金を含む負極と、非水電解質とを具備することを特徴とするものである。

【0017】

本発明に係る第2の非水電解質二次電池は、正極と、ZrBeSi型の結晶構造を有する合金を含む負極と、非水電解質とを具備することを特徴とするものである。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明に係る第1の非水電解質二次電池の一実施形態について説明する。この非水電解質二次電池は、正極と、TiNiSi型の結晶構造を有する合金を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置される非水電解質層とを具備する。

【0019】

以下、負極、正極及び非水電解質層について説明する。

【0020】

1) 負極

合金組成がLaNiSnである場合におけるTiNiSi型結晶の単位胞 (unit cell) の模式図を図1に示す。すなわち、斜線で表示された原子がLaで、白ぬきの原子がNiで、網掛けで表示された原子がSnである。

【0021】

合金は、TiNiSi型の結晶相からなる単相合金でも良いし、あるいはTiNiSi型の結晶相以外の相を含んでいても良い。

【0022】

TiNiSi型結晶のb軸に相当する軸は、図1の奥行きの方向に平行な軸である。リチウムは、b軸と垂直な方向から層間に挿入される。b軸の格子定数は、4～5.5 Åの範囲内であることが望ましい。これは以下に説明する理由によ

るものである。b 軸の格子定数を 4 Å 未満にすると、結晶の層間へのリチウムイオンの挿入が困難になる恐れがある。一方、b 軸の格子定数が 5.5 Å を超えると、TiNiSi 型の結晶相を得られない可能性がある。b 軸の格子定数のより好ましい範囲は、4.2 ~ 5.3 Å である。

【0023】

合金を構成する元素に Sn が含まれていると、二次電池の単位体積当りの放電容量をより高くすることができるため、望ましい。さらに、合金が Sn と併せて、結晶における原子半径が $1.6 \times 10^{-10}\text{m}$ 以上、 $2.2 \times 10^{-10}\text{m}$ 以下の元素から選ばれる少なくとも 1 種類の元素 Ln を含んでいると、リチウムの吸蔵・放出反応をより円滑にすることができると共に、結晶の安定性を高くし、b 軸の格子定数を 4 ~ 5.5 Å にすることができる。

【0024】

合金は、TiNiSi 型の結晶相を含むものであれば組成は特に限定されないが、下記 (1) 式で表わされる組成を有することが望ましい。

【0025】

$$(\text{Ni}_{1-(x+z)}\text{Ln}_x\text{M}_z)_y\text{Sn}_{100-y} \quad (1)$$

但し、Ln は結晶における原子半径が $1.6 \times 10^{-10}\text{m}$ 以上、 $2.2 \times 10^{-10}\text{m}$ 以下の元素から選ばれる少なくとも 1 種類の元素であり、M は、Ti、V、Co、Fe 及び Nb よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の元素であり、x、y 及び z は、それぞれ、 $0.4 \leq x + z \leq 0.7$ 、 $40 \leq y \leq 80$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ である。

【0026】

結晶における原子半径が $1.6 \times 10^{-10}\text{m}$ 以上、 $2.2 \times 10^{-10}\text{m}$ 以下の元素から選ばれる少なくとも 1 種類の元素を Ln として用いることにより、結晶の層間にリチウムイオンが容易に挿入ようになる。Ln として $2.2 \times 10^{-10}\text{m}$ を超えるか、あるいは $1.6 \times 10^{-10}\text{m}$ 未満の元素を用いると、TiNiSi 型の結晶構造を維持することが困難あるいは層間にリチウムイオンが挿入しなくなる可能性がある。

【0027】

元素 L_n のうち好ましい元素としては、 La (原子半径は $1.88 \times 10^{-10}m$)、 Ce (原子半径は $1.83 \times 10^{-10}m$)、 Pr (原子半径は $1.83 \times 10^{-10}m$)、 Nd (原子半径は $1.82 \times 10^{-10}m$)、 Pm (原子半径は $1.80 \times 10^{-10}m$)、 Sm (原子半径は $1.79 \times 10^{-10}m$)、 Mg (原子半径は $1.60 \times 10^{-10}m$)、 Ca (原子半径は $1.97 \times 10^{-10}m$)、 Sr (原子半径は $2.15 \times 10^{-10}m$)、 Ba (原子半径は $2.18 \times 10^{-10}m$)、 Y (原子半径は $1.82 \times 10^{-10}m$)、 Zr (原子半径は $1.62 \times 10^{-10}m$)、 Hf (原子半径は $1.60 \times 10^{-10}m$) 等を挙げることができる。

【0028】

元素 L_n と元素 M の合計原子比 ($x+z$) を 0.4 未満にすると、結晶の層間へのリチウムイオンの挿入が困難になり、高い充電容量を得られない恐れがある。一方、合計原子比 ($x+z$) が 0.7 を超えると、 $TiNiSi$ 型の結晶構造以外に大量にリチウムと合金化反応をする相 (例えば、 L_nSn 相) が生成するため、充放電サイクル寿命が短くなる恐れがある。合計原子比 ($x+z$) のより好ましい範囲は、0.45 ~ 0.65 である。

【0029】

また、 Ti 、 V 、 Co 、 Fe 及び Nb よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の元素 M を合金中に含有させることができる。これらの元素を少なくとも 1 種類含有させることで、結晶構造を安定化させ、充放電サイクル寿命を高めることができる。但し、元素 M の添加量 z が 0.2 を超えると、逆に結晶構造が維持できなくなり、充放電容量の減少あるいは、充放電サイクル寿命を悪くする原因となる恐れがある。元素 M のより好ましい範囲は、0 ~ 0.15 である。

【0030】

Ni と元素 L_n と元素 M の合計原子比 y を前記範囲に規定するのは、以下に説明する理由によるものである。合計原子比 y を 40 未満にすると、 Sn 単相が析出するため、微粉化の進行が速くなって充放電サイクル寿命が短くなる恐れがある。一方、合計原子比 y が 80 を超えると、 $TiNiSi$ 型の結晶構造をとらずにリチウムと全く不活性な Ni_3Sn_2 相などが主相となるため、充放電サイクル特性もしくは充放電容量が低下する可能性がある。合計原子比 y のより好まし

い範囲は、45～75である。

【0031】

T i N i S i 型の結晶構造を有する合金では、結晶構造に局所的な歪みを持たせたり、合金のフェルミレベルを変化させるために、構成元素の一部を他の元素で置換しても良い。

【0032】

T i N i S i 型の結晶構造を有する合金は、例えば、超急冷法で作製される。ここで、超急冷法とは、予め量りとした各素材を不活性雰囲気中にてるつぽ内で溶解させた後、高速回転する冷却体上に合金溶湯を射出し、板厚 10～50 μ m のフレーク状試料を得るものである。得られた試料には、組織や組成の均質化を図るために熱処理を施すことができる。

【0033】

負極は、例えば、T i N i S i 型の結晶構造を有する合金を含む負極活物質、導電剤及び結着剤からなる負極合剤を適当な溶媒に懸濁させて混合し、塗液としたものを集電体の片面もしくは両面に塗布し、乾燥することにより作製される。

【0034】

また、負極活物質として、アルカリ金属の吸蔵能の高い炭素材料を添加し、前述した合金と、この炭素材料との混合物とすることで、リチウムのようなアルカリ金属の吸蔵量を向上させることができる。このような負極活物質に用いる炭素材料としては黒鉛系の炭素材料が好ましく、より具体的にはメソフェーズピッチカーボンファイバー (MCF) などが好ましい。

【0035】

さらに、負極には使用される導電剤としては、通常炭素材料が使用される。前述した負極活物質に用いる炭素材料として、アルカリ金属の吸蔵性と導電性との両特性の高いものがあれば、負極活物質として用いる前述の炭素材料を導電剤と兼用させることが可能であるが、例示したメソフェーズピッチカーボンファイバーなどのアルカリ金属吸蔵性の高い黒鉛のみでは導電性が低くなるため、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック等の炭素材料を導電剤として併用することが好ましい。

【0036】

結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、フッ素系ゴム、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)などが挙げられる。

【0037】

前記負極活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、負極活物質70～95重量%、導電剤0～25重量%、結着剤2～10重量%の範囲にすることが好ましい。

【0038】

前記集電体は、導電性材料であれば特に制限されることなく使用できる。例えば銅、ステンレス、あるいはニッケルからなる箔、メッシュ、パンチドメタル、ラスメタルなどを用いることができる。

【0039】

2) 正極

正極は、集電体と、集電体の片面あるいは両面に担持される正極活物質含有層とを含む。

【0040】

この正極は、例えば、正極活物質、導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁させ、得られた懸濁物を例えばアルミニウム箔などの集電体表面に塗布し、乾燥し、プレスすることにより作製される。

【0041】

正極活物質は、電池の放電時にアルカリ金属を吸蔵し、充電時にアルカリ金属を放出できるものであれば特に限定されずに使用できる。

【0042】

種々の酸化物、硫化物が挙げられ、例えば、二酸化マンガン (MnO_2)、リチウムマンガン複合酸化物 (例えば $LiMn_2O_4$ または $LiMnO_2$)、リチウムニッケル複合酸化物 (例えば $LiNiO_2$)、リチウムコバルト複合酸化物 (例えば $LiCoO_2$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 (例えば $LiNi_{1-x}Co_xO_2$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物 (例えば $LiMn_xCo_{1-x}O_2$)、バナジウム酸化物 (例えば V_2O_5) などが挙げられる。

また、導電性ポリマー材料、ジスルフィド系ポリマー材料などの有機材料も挙げられる。

【0043】

より好ましい正極活物質は、電池電圧が高いリチウムマンガン複合酸化物（例えば LiMn_2O_4 ）、リチウムニッケル複合酸化物（例えば LiNiO_2 ）、リチウムコバルト複合酸化物（例えば LiCoO_2 ）、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（例えば $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ）、リチウムマンガンコバルト複合酸化物（例えば $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ）などが挙げられる。

【0044】

集電体としては、導電性材料であれば特に制限されることなく使用できるが、特に正極用の集電体としては電池反応時に酸化されにくい材料を使用することが好ましく、例えばアルミニウム、ステンレス、チタンなどを使用すればよい。

【0045】

導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

【0046】

結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、フッ素系ゴムなどが挙げられる。

【0047】

前記正極活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、正極活物質 80～95 wt %、導電剤 3～20 wt %、結着剤 2～7 wt % の範囲にすることが好ましい。

【0048】

3) 非水電解質層

非水電解質層は、正極および負極の間でのイオン伝導性を付与するものである。

【0049】

非水電解質層には、非水溶媒中に電解質を溶解した非水電解液を多孔質材料からなるセパレータに保持したものを使用することができる。

【0050】

セパレータは非水電解液を保持すると共に、正極および負極間を絶縁するためのものであり、絶縁性の材料からなり、正極と負極間のイオン移動を可能とする細孔を有するものであれば特に限定されずに使用でき、具体的には合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルムなどを挙げることができる。

【0051】

非水溶媒は、エチレンカーボネート（EC）やプロピレンカーボネート（PC）などの環状カーボネートや、これらの環状カーボネートと環状カーボネートより低粘度の非水溶媒との混合溶媒を主体とする非水溶媒を用いることができる。

【0052】

前記低粘度の非水溶媒としては、例えば、鎖状カーボネート（例えば、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなど）、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、環状エーテル（例えば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなど）、鎖状エーテル（例えば、ジメトキシエタン、ジエトキシエタンなど）が挙げられる。

【0053】

電解質としては、リチウム塩が使用される。具体的には、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、四フッ化ホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）、六フッ化ヒ素リチウム（ LiAsF_6 ）、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、トリフルオロメタスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）などが挙げられる。とくに、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、四フッ化ホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）が好ましい例として挙げられる。

【0054】

電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2モル/Lとすることが好ましい。

【0055】

また、非水電解質層には、高分子材料中に非水電解液を含有させたゲル状態を使用することも可能であり、ゲル状態単独で形成された電解質層を正極と負極と

の間に配置してもよいし、ゲル状体をセパレータ中に形成した電解質層を正極と負極との間に配置しても良い。

【0056】

ゲル状体を調製するのに使用される高分子材料としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリエチレンオキシド (PECO) などの単量体の重合体または他の単量体との共重合体が挙げられる。

【0057】

また、電解質を高分子材料に溶解し、固体化した固体高分子電解質を非水電解質層として使用することも可能である。固体高分子電解質を作製するのに使用する高分子材料としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリエチレンオキシド (PEO) などの単量体の重合体または他の単量体との共重合体が挙げられる。また、無機固体電解質を非水電解質層として使用することが可能である。無機固体電解質としては、リチウムを含有したセラミック材料などを挙げることができる。具体的には、 Li_3N 、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ ガラスなどが挙げられる。

【0058】

以上説明した本発明に係る第1の非水電解質二次電池は、TiNiSi型の結晶構造を有する合金を含む負極を備えており、この合金では、充電時に結晶の層間にリチウムイオンが挿入した際にリチウムとの合金化反応が生じず、また、挿入したリチウムイオンは放電時に結晶の層間から放出される。従って、充放電時、リチウムとの合金化反応を生じることなく結晶の層間にリチウムを挿入・放出させることができるため、リチウムの挿入・放出反応の可逆性を高くすることができる、また、Li挿入時の体積膨張を小さくすることができるために結晶の安定性を高くすることができる。さらに、負極と非水電解質との反応を抑制することができる。その結果、充放電サイクル中のクーロン効率を高くすることができるため、高い充放電サイクル特性を実現することができる。

【0059】

また、TiNiSi型の結晶構造を有する合金のb軸の格子定数を4～5.5

Åの範囲内にすることによって、リチウムの吸蔵・放出反応をよりスムーズに生じさせることができるため、充放電サイクル特性をさらに向上することができる。

【0060】

TiNiSi型の結晶構造を有する合金の組成を前述した(1)式で表されるものによって、合金密度を平均 7.8 g/cm^3 と高くすることができるため、単位体積当りの容量をより高くすることができ、体積当りの容量と充放電サイクル特性に優れる二次電池を実現することができる。

【0061】

次いで、本発明に係る第2の非水電解質二次電池の一実施形態について説明する。この非水電解質二次電池は、正極と、ZrBeSi型の結晶構造を有する合金を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置される非水電解質層とを具備する。正極及び非水電解質層には、前述した第1の非水電解質二次電池で説明したのと同様なものを使用することができる。負極について説明する。

【0062】

合金組成がLaNiSnである場合におけるZrBeSi型結晶の単位胞(unit cell)の模式図を図2に示す。すなわち、斜線で表示された原子がLaで、白ぬきの原子がNiで、網掛けで表示された原子がSnである。

【0063】

合金は、ZrBeSi型の結晶相からなる単相合金でも良いし、あるいはZrBeSi型の結晶相以外の相を含んでいても良い。

【0064】

ZrBeSi型結晶のa軸に相当する軸は、図2の奥行きの方向に平行な軸である。リチウムは、a軸と垂直な方向から層間に挿入される。a軸の格子定数は、 $4 \sim 5.5 \text{ Å}$ の範囲内であることが望ましい。これは以下に説明する理由によるものである。a軸の格子定数を 4 Å 未満にすると、結晶の層間へのリチウムイオンの挿入が困難になる恐れがある。一方、a軸の格子定数が 5.5 Å を超えると、ZrBeSi型の結晶相を得られない可能性がある。a軸の格子定数のより好ましい範囲は、 $4.2 \sim 5.3 \text{ Å}$ である。

【0065】

ZrBeSi型の結晶構造を有する合金は、例えば、高周波溶解法で作製される。高周波溶解法では、鑄造する際に回転する冷却板上に溶湯を流し込めば良く、堆積する厚さを溶湯供給量と冷却板の移動速度で調整し、冷却速度を制御できる。得られた試料には、組織や組成の均質化を図るために熱処理を施す。

【0066】

負極の作製は、前述した第1の非水電解質二次電池において説明したのと同様な方法で行うことができる。

【0067】

以上説明した本発明に係る第2の非水電解質二次電池は、ZrBeSi型の結晶構造を有する合金を含む負極を備えており、この合金では、充放電時、リチウムとの合金化反応を生じさせることなく結晶の層間にリチウムを挿入・放出させることができる。その結果、リチウムの挿入・放出反応の可逆性を高くすることができ、また、Li挿入時の体積膨張を小さくすることができるために結晶の安定性を高くすることができ、さらには負極と非水電解質との反応を抑制することができる。従って、充放電サイクル中のクーロン効率を高くすることができるため、高い充放電サイクル特性を実現することができる。

【0068】

また、ZrBeSi型の結晶構造を有する合金のa軸の格子定数を4～5.5 Åの範囲内にすることによって、リチウムの吸蔵・放出反応をよりスムーズに生じさせることができるため、充放電サイクル特性をさらに向上することができる。

【0069】

TiNiSi型、ZrBeSi型の結晶構造を有する合金によると、充放電時、リチウムとの合金化反応を生じさせることなく結晶の層間にリチウムを挿入・放出させることが可能であるのは、以下に説明することによるものであると推測される。

【0070】

特開2001-250541号公報（特許文献1）にも述べられている（段落

[0009]) が、 Ni_2In 型では異なる元素M1とM2とが同じ層を構成する平面状で交互に存在することにより、リチウムとの合金化反応によって引き起こされるM1原子の凝集が抑制され、構造が安定化されて良好となる。一方、本発明で用いる合金が持つTiNiSi型、ZrBeSi型の結晶構造は、Ln以外から構成される2種類の元素が交互に結合してグラファイトのような六因環を形成することを特徴としている。この時、形成された六因環に対して垂直な方向にリチウムイオンとの電子の授受が可能な電子軌道が存在し、かつ隣合わさった元素同士の結合が Ni_2In 型よりも安定化しているため、合金化反応ではなく、インターカレーション反応が起こり得ると考えられる。

【0071】

本発明に係る第1、第2の非水電解質二次電池は、円筒形、角形、薄型等の種々の形態に適用することができる。そのうちの円筒形非水電解質二次電池の一例を図3に、薄型非水電解質二次電池の一例を図4に示す。

【0072】

例えば、ステンレスからなる有底円筒状の容器1内の底部には、絶縁体2が配置されている。電極群3は、前記容器1内に収納されている。前記電極群3は、正極4と負極6をその間にセパレータ5を介在して渦巻き状に捲回することにより作製される。

【0073】

前記容器1内には、非水電解液が収容されている。中央部が開口された絶縁紙7は、前記容器1内の前記電極群3の上方に配置されている。絶縁封口板8は、前記容器1の上部開口部にかしめ加工により固定されている。正極端子9は、前記絶縁封口板8の中央に嵌合されている。正極リード10の一端は、前記正極4に、他端は前記正極端子9にそれぞれ接続されている。前記負極6は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器1に接続されている。

【0074】

図4に示すように、扁平型の電極群11は、正極12と負極13をその間にセパレータ14を介在させて扁平形状にした構造を有する。帯状の正極端子15は、正極12に電氣的に接続されている。一方、帯状の負極端子16は、負極13

に電氣的に接続されている。この電極群 11 は、ラミネートフィルム製容器 17 内に正極端子 15 と負極端子 16 の端部を容器 17 から延出させた状態で収納されている。ラミネートフィルム製容器 17 は、ヒートシールにより封止がなされている。

【0075】

なお、容器内に収納される電極群は、図 3 に示すような渦巻形と図 4 に示すような偏平形状に限らず、正極、セパレータ及び負極をこの順序で複数積層した形態にしてもよい。

【0076】

【実施例】

以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0077】

(実施例 1～16)

<正極の作製>

まず、正極活物質のリチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2) 粉末 91 重量% に、アセチレンブラック 2.5 重量%、グラファイト 3 重量%、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 3.5 重量% 及び N-メチルピロリドン (NMP) 溶液を加えて混合し、厚さ $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の集電体に塗布し、乾燥後、プレスすることにより電極密度 $3.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ の正極を作製した。

【0078】

<負極の作製>

下記表 1 に示す組成比率で所定量の元素を混合し、高周波溶解にて水冷円盤鋳型上に厚さ約 $10\ \text{mm}$ で一度鋳造後、さらに高周波溶解を行い、得られた溶湯を $40\ \text{m}/\text{s}$ の速度で回転する冷却ロール上に射出することにより、板厚 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ のフレーク状の金属間化合物を作製し、負極活物質を得た。

【0079】

その後、この金属間化合物の粉末 85 重量% に、導電剤としてのグラファイト 5 重量%、同じく導電剤としてのアセチレンブラック 3 重量%、PVdF 7 重量% 及び NMP 溶液を加えて混合し、厚さ $11\ \mu\text{m}$ の銅箔からなる集電体に塗布し

、乾燥し、プレスすることにより負極を作製した。

【0080】

＜電極群の作製＞

前記正極、ポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータ、前記負極、及び前記セパレータをそれぞれこの順序で積層した後、前記負極が最外周に位置するように渦巻き状に捲回して電極群を作製した。

【0081】

＜非水電解液の調整＞

さらに、エチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（MEC）の混合溶媒に（混合体積比率 1：2）に六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を 1 モル/L 溶解して非水電解液を調製した。

【0082】

前記電極群及び前記電解液をステンレス製の有底円筒状容器内にそれぞれ収納して前述した図 1 に示す円筒形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0083】

（実施例 17）

下記表 1 に示す組成比率で所定量の元素を混合し、高周波溶解にて鑄造後、900℃、6 時間不活性雰囲気中で熱処理を施すことにより得られた金属間化合物を負極活物質として用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様な構成の円筒形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0084】

実施例 1～17 の二次電池で用いられる金属間化合物を X 線回折法によって解析したところ、実施例 1～16 の金属間化合物が TiNiSi 型の結晶相を含むこと、実施例 17 の金属間化合物が ZrBeSi 型の結晶相を含むことを確認した。また、TiNiSi 型結晶の b 軸の格子定数と、ZrBeSi 型結晶の a 軸の格子定数を X 線回折パターンから求め、その結果を下記表 1 に示す。

【0085】

（比較例 1）

負極活物質として、平均粒径 10 μm の Si 粉末を使用したこと以外は、前述

した実施例 1 で説明したのと同様にして円筒形非水電解質二次電池を製造した。

【0086】

(比較例 2)

負極活物質として、3250℃で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維（平均繊維径 10 μm 、平均繊維長 25 μm 、平均面間隔 $d(002)$ が 0.3355 nm、BET 法による比表面積が 3 m²/g）を使用したこと以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして円筒形非水電解質二次電池を製造した。

【0087】

(比較例 3)

負極活物質として LiSn 合金を用いること以外は、実施例 1 で説明したのと同様にして円筒形非水電解質二次電池を製造した。

【0088】

(比較例 4)

六方最密充填構造で、かつ Ni₂In 型構造を有する FeSn₂合金をロール急冷法により作製し、この合金を負極活物質として用いること以外は、実施例 1 で説明したのと同様にして円筒形非水電解質二次電池を製造した。

【0089】

(比較例 5)

六方最密充填構造で、かつ Ni₂In 型構造を有する BeSiZr 合金をロール急冷法により作製し、この合金を負極活物質として用いること以外は、実施例 1 で説明したのと同様にして円筒形非水電解質二次電池を製造した。

【0090】

(比較例 6)

六方最密充填構造を有する CoSn 合金をロール急冷法により作製し、この合金を負極活物質として用いること以外は、実施例 1 で説明したのと同様にして円筒型非水電解質二次電池を製造した。

【0091】

実施例 1～17 及び比較例 1～6 の二次電池について、20℃にて充電電流 1.5 A で 4.2 V まで 2 時間かけて充電した後、2.7 V まで 1.5 A で放電す

る充放電サイクルを繰り返し、1 サイクル目の単位体積当りの放電容量 (mA h / cc) と 1 0 0 サイクル目の容量維持率 (1 サイクル目の放電容量を 1 0 0 % とする) を測定し、その結果を下記表 1 ~ 表 2 に示す。

【 0 0 9 2 】

【表 1】

表 1

	負極活物質の組成	結晶構造	格子定数 (Å)	体積当りの 放電容量 (mAh/cc)	100 サイクル目 容量維持率 (%)
実施例 1	(La _{0.4} Ni _{0.6}) ₄₀ Sn ₆₀	TINiSi 型	4.52	1680	84.3
実施例 2	(La _{0.4} Ni _{0.6}) ₈₀ Sn ₂₀	TINiSi 型	4.37	985	85.3
実施例 3	(La _{0.7} Ni _{0.3}) ₄₀ Sn ₆₀	TINiSi 型	4.94	2012	82.4
実施例 4	(La _{0.7} Ni _{0.3}) ₈₀ Sn ₂₀	TINiSi 型	4.78	1822	86.2
実施例 5	(La _{0.54} Ni _{0.46}) ₄₄ Sn ₅₆	TINiSi 型	4.73	1869	88.2
実施例 6	(Ba _{0.4} La _{0.2} Ni _{0.4}) ₇₅ Sn ₂₅	TINiSi 型	5.46	1034	83.1
実施例 7	(Nd _{0.2} Ce _{0.2} Ni _{0.6}) ₅₄ Sn ₄₆	TINiSi 型	4.62	1794	84.5
実施例 8	(Pr _{0.1} Y _{0.32} Ni _{0.58}) ₇₂ Sn ₂₈	TINiSi 型	4.41	1012	93.5
実施例 9	(Mg _{0.53} Ni _{0.47}) ₆₀ Sn ₄₀	TINiSi 型	4.03	1812	86.6
実施例 10	(Pm _{0.2} Hf _{0.1} Sm _{0.1} Ni _{0.6}) ₅₄ Sn ₄₆	TINiSi 型	4.88	1725	85.2
実施例 11	(La _{0.4} Ba _{0.05} Ca _{0.05} Ni _{0.5}) ₆₅ Sn ₃₅	TINiSi 型	5.13	1102	92.3
実施例 12	(La _{0.57} Nb _{0.04} Ni _{0.39}) ₄₃ Sn ₅₇	TINiSi 型	4.88	1821	94.5
実施例 13	(La _{0.5} Co _{0.16} Ni _{0.34}) ₄₄ Sn ₅₆	TINiSi 型	4.81	1692	96.1
実施例 14	(La _{0.6} Fe _{0.01} Ni _{0.39}) ₆₅ Sn ₃₅	TINiSi 型	4.52	1103	94.3
実施例 15	(La _{0.5} Ti _{0.2} Ni _{0.3}) ₄₄ Sn ₅₆	TINiSi 型	4.92	1854	91.3
実施例 16	(La _{0.52} V _{0.02} Ti _{0.06} Ni _{0.4}) ₄₂ Sn ₅₈	TINiSi 型	4.82	1911	92.5
実施例 17	(La _{0.5} Ni _{0.5}) _{66.7} Sn _{33.3}	ZrBeSi 型	4.65	1469.2	95.0

【0093】

【表 2】

表2	負極活物質の組成	結晶構造	体積当りの 放電容量 (mAh/cc)	100 サイクル目 容量維持率 (%)
比較例 1	Si	—	9800	23
比較例 2	C	—	725.04	97
比較例 3	Li-Sn 合金		3254	12
比較例 4	FeSn ₂	Ni ₂ In 型	1743	32
比較例 5	BeSiZr	Ni ₂ In 型	1320	54
比較例 6	CoSn	CoSn 型	2830	43

【0094】

表 1 ～ 表 2 から明らかなように、TiNiSi 型または ZrBeSi 型の結晶

構造を有する金属間化合物を含む負極を備えた実施例 1～17 の二次電池は、単位体積当りの放電容量が比較例 2（炭素質物）に比較して高く、かつ 100 サイクル目の容量維持率が比較例 1、3～6 に比較して高いことが理解できる。

【0095】

($\text{La}_{0.54}\text{Ni}_{0.46}$) $_{44}\text{Sn}_{56}$ 金属間化合物を負極活物質に用いた実施例 5 の二次電池において初期の状態（充電前）、充電状態、放電状態の 3 種類の状態における負極活物質の X 線回折パターンを図 5 に示す。この図 5 には、TiNiSi 型に由来するピークを示している。また、図 5 に、LiSn 合金を用いた比較例 3 の二次電池の充電状態での負極活物質の X 線回折パターンを併記する。一方、図 6 に、CoSn を負極活物質に用いた比較例 6 の二次電池において初期の状態（充電前・試験前）、充電状態、放電状態の 3 種類の状態における負極活物質の X 線回折パターンを示す。また、図 6 に、LiSn 合金を用いた比較例 3 の二次電池の充電状態での負極活物質の X 線回折パターンを併記する。

【0096】

図 5 に示すように、実施例 5 の二次電池では、充電後、約 39.8° の回折ピークが低角度側にシフトしていることから、TiNiSi 型構造をもつ金属間化合物に対して明らかに充電時 Li が挿入されていることがわかる。また、放電後の回折パターンに示す通り、シフトした回折ピークは、放電後に元のピーク位置に戻った。これは、格子の骨格構造が保持されつつ、今度は収縮したことを示している。

【0097】

一方、図 6 に示すように、比較例 6 の二次電池では回折ピークがシフトすることはないが、充電後の回折パターンに Li と Sn の合金化反応に由来する 38.3° 付近のピークが観測された。放電後にはこの回折ピークは消失しているが、充放電時における LiSn 合金の発生は、合金活物質の激しい体積変化を招くことが知られており、活物質の微粉化によりサイクル劣化を招く要因になる。

【0098】

つまり、実施例 5 の二次電池はリチウムの挿入・放出反応が可逆的に行われており、また、リチウムの挿入・放出反応に伴う金属間化合物の体積変化が小さいこ

とが理解できる。

【0099】

実施例5の二次電池について充放電を50サイクル繰り返しても、図7に示す通り、50サイクル目の放電後と51サイクル目の充電後のいずれの回折パターンにもLiとSnの合金化反応に由来する 38.3° 付近のピークが観測されなかった。一方、比較例6の二次電池については図8に示す通り、10サイクル繰り返した放電後の状態の回折パターンではLiとSnの合金化反応で観測される 38.3° 付近にピークが観測されなかったが、50サイクル繰り返した放電後の状態の回折パターンではそのピークがはっきりと観測された。これらの結果から、比較例6のように充電時にLiとSnの合金化反応が生じるものは、充放電を繰り返すことにより合金内部に不可逆容量としてLiが蓄積されるため、充放電サイクル寿命が短くなることが理解できる。

【0100】

なお、本発明は上記実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、上記実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよい。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。

【0101】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、単位体積当りの放電容量が高く、かつ充放電サイクル寿命の長い非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 TiNiSi型結晶の単位胞 (unit cell) の一例を示す模式図

。

【図2】 ZrBeSi型結晶の単位胞 (unit cell) の一例を示す模式図

。

【図3】 本発明に係わる非水電解質二次電池の一実施形態である円筒形非

水電解質二次電池を示す部分断面図。

【図 4】 本発明に係わる非水電解質二次電池の別な実施形態である薄型非水電解質二次電池を示す部分切欠斜視図。

【図 5】 実施例 5 の非水電解質二次電池における初期状態、充電状態、放電状態の 3 種類の状態での負極活物質の X 線回折パターンと比較例 3 の非水電解質二次電池の充電状態での負極活物質の X 線回折パターンを示す特性図。

【図 6】 比較例 6 の非水電解質二次電池における初期状態（試験前）、充電状態、放電状態の 3 種類の状態での負極活物質の X 線回折パターンと比較例 3 の非水電解質二次電池の充電状態での負極活物質の X 線回折パターンを示す特性図。

【図 7】 実施例 5 の非水電解質二次電池における 5 0 サイクル目の放電後と 5 1 サイクル目の充電後の負極活物質の X 線回折パターンと比較例 3 の非水電解質二次電池の充電状態での負極活物質の X 線回折パターンを示す特性図。

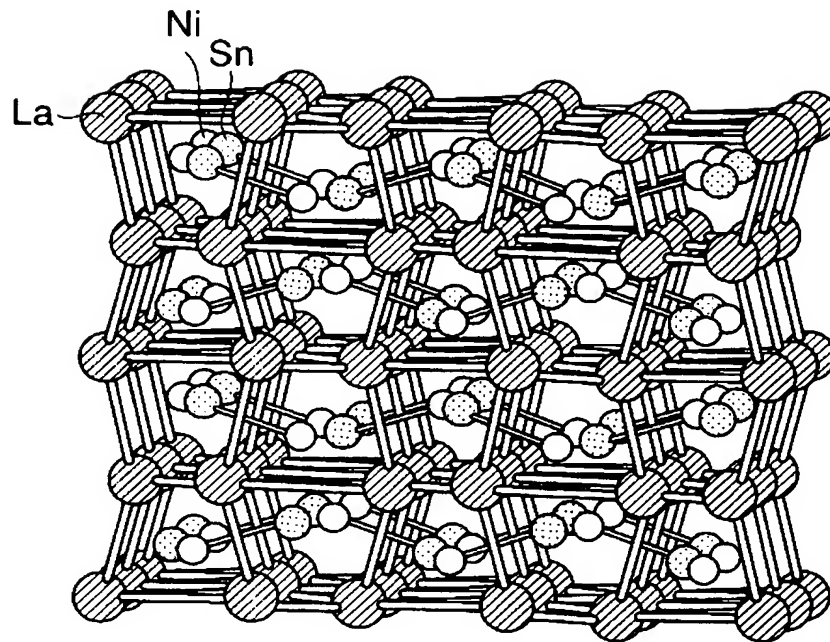
【図 8】 比較例 6 の非水電解質二次電池における 1 0 サイクル目と 5 0 サイクル目の放電後の負極活物質の X 線回折パターンと比較例 3 の非水電解質二次電池の充電状態での負極活物質の X 線回折パターンを示す特性図。

【符号の説明】

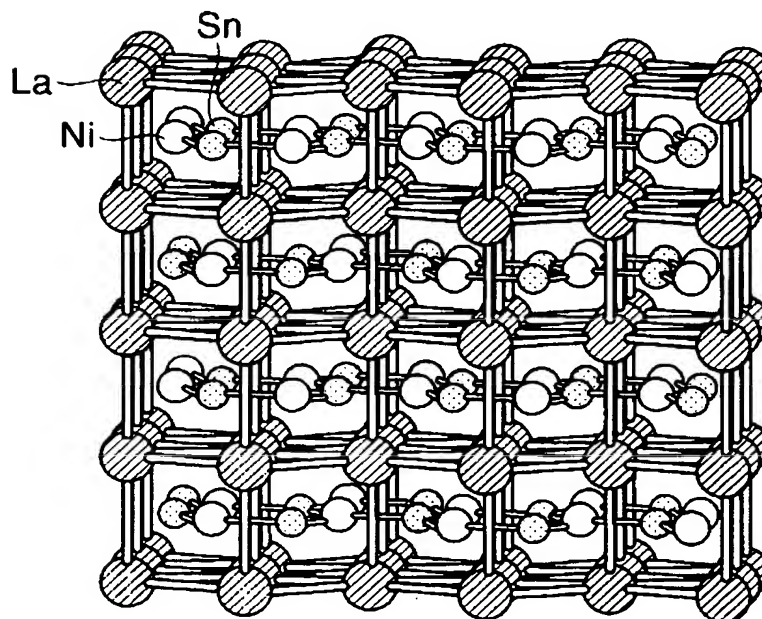
1…容器、3…電極群、4…正極、5…セパレータ、6…負極、8…封口板、
11…電極群、12…正極、13…負極、14…セパレータ、15…正極端子、
16…負極端子、17…容器。

【書類名】 図面

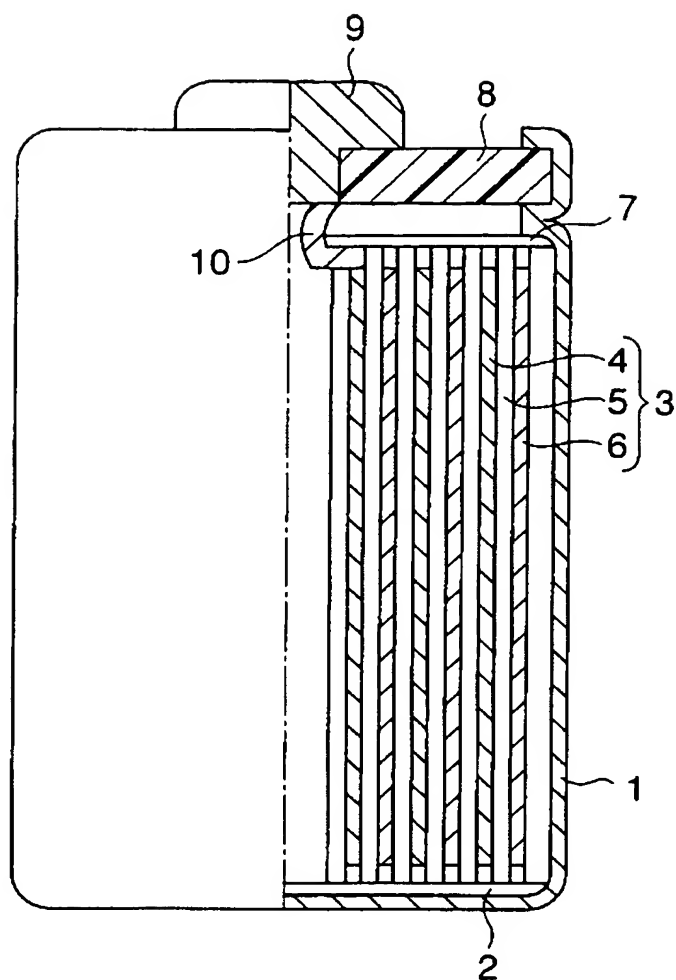
【図 1】



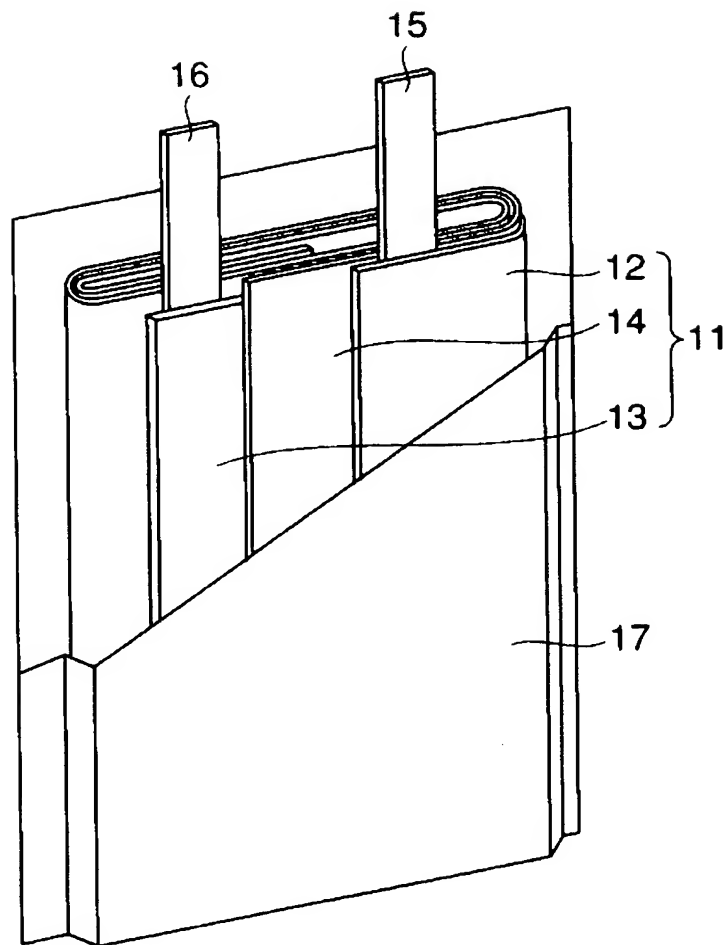
【図 2】



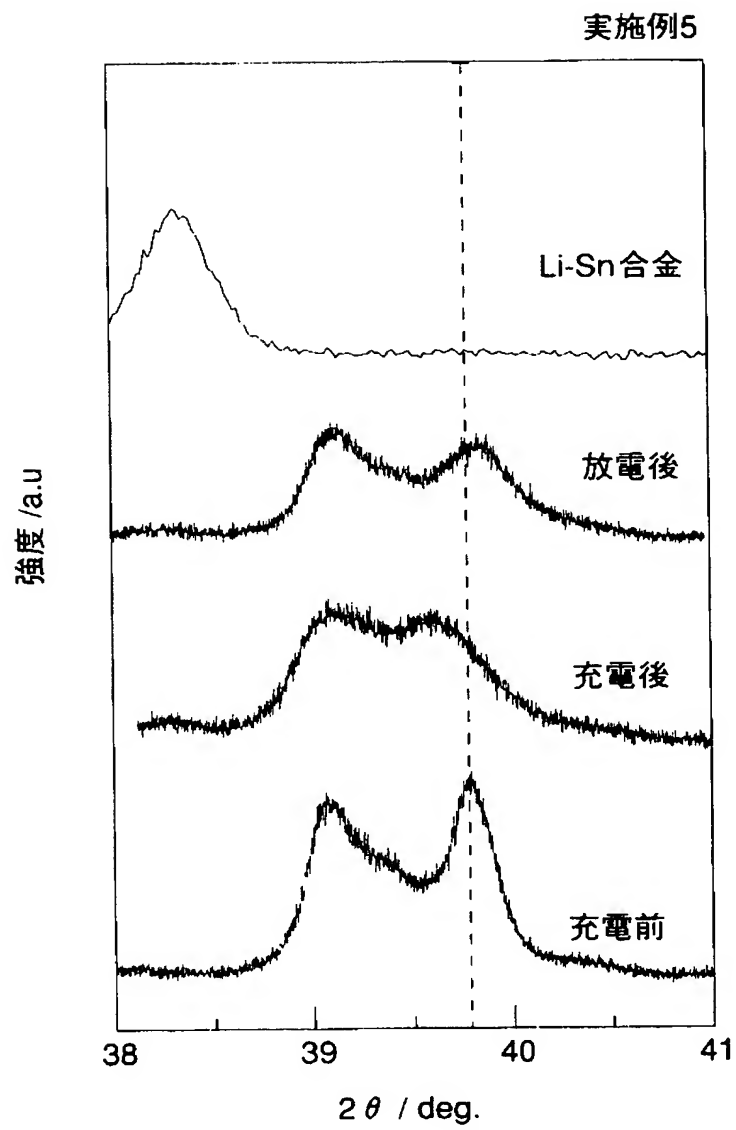
【図 3】



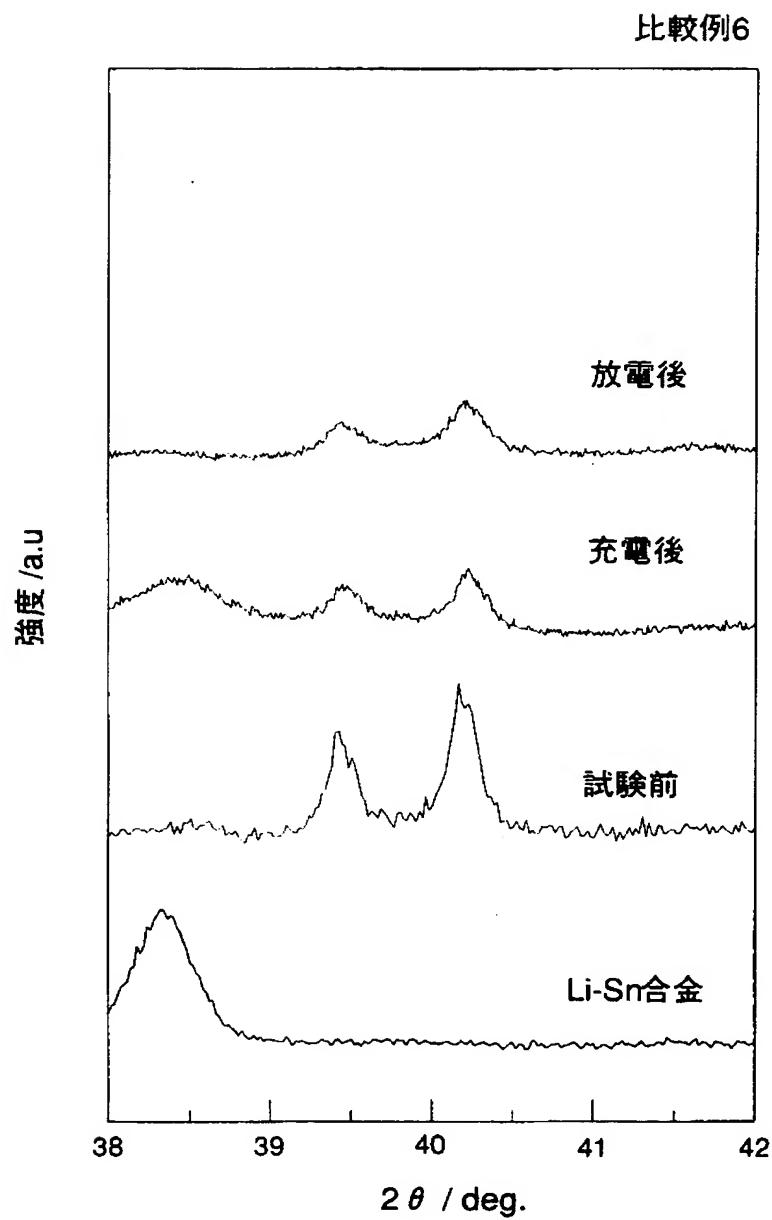
【図 4】



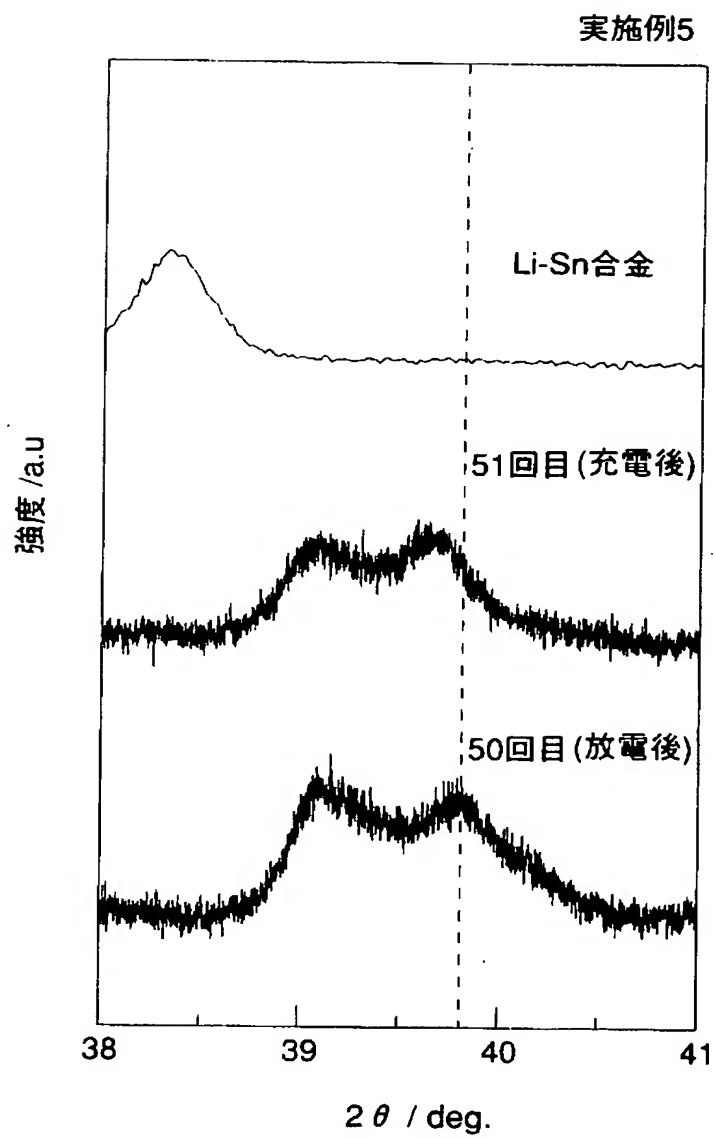
【図 5】



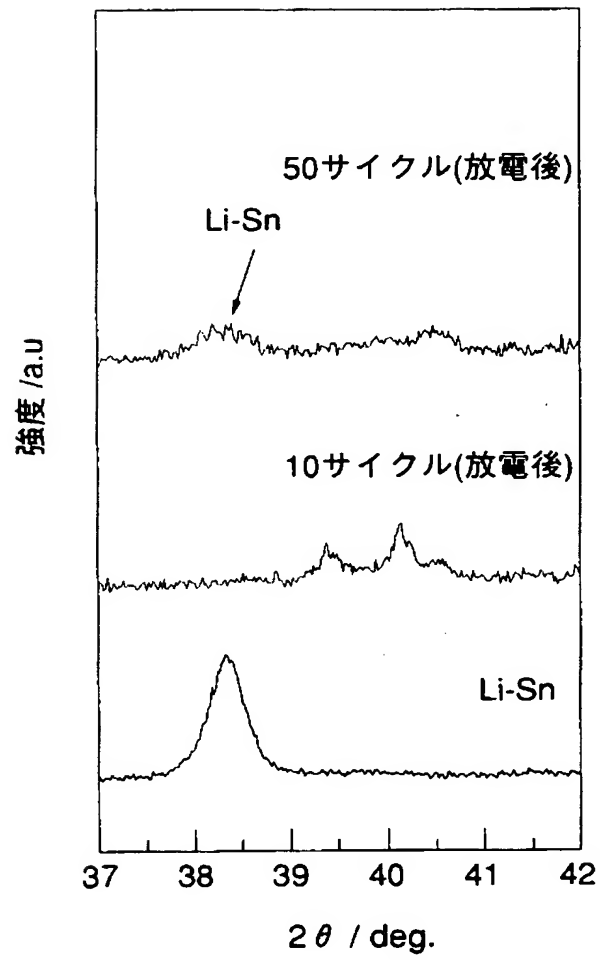
【図 6】



【図7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 充放電サイクル寿命と単位体積当りの放電容量の双方が優れている非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極 4 と、T i N i S i 型の結晶構造を有する合金を含む負極 6 と、非水電解質とを具備する。

【選択図】 図 3

特願 2 0 0 3 - 1 1 3 1 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 0 7 8]

1. 変更年月日	2 0 0 1 年 7 月 2 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号
氏 名	株式会社東芝